

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018178

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-425623
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

13.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日
Date of Application:

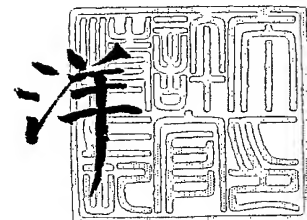
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 5 6 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 5 6 2 3]

出 願 人 株式会社アイ. エス. テイ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 R8885
【提出日】 平成15年12月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 A61M 25/01
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式会社アイ. エス. テイ内
 【氏名】 山田 弘志
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式会社アイ. エス. テイ内
 【氏名】 青山 智栄
【特許出願人】
 【識別番号】 391059399
 【氏名又は名称】 株式会社 アイ. エス. テイ
【代理人】
 【識別番号】 110000040
 【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ
 【代表者】 池内 寛幸
 【電話番号】 06-6135-6051
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 139757
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0107309

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリイミド樹脂とフッ素樹脂とを含む混合成分が加熱硬化された医療用チューブであって、

前記フッ素樹脂は前記ポリイミド樹脂の両表面に析出しており、

前記チューブの両表面は低摩擦抵抗面に形成されていることを特徴とする医療用チューブ。

【請求項 2】

前記チューブの内面の動摩擦抵抗値が、ポリイミド樹脂単体からなるチューブの動摩擦抵抗値の 7 0 % 以下である請求項 1 に記載の医療用チューブ。

【請求項 3】

前記ポリイミド樹脂に対してフッ素樹脂の存在量が 3 ～ 5 0 質量 % である請求項 1 又は 2 に記載の医療用チューブ。

【請求項 4】

前記チューブが少なくとも 1 種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、少なくとも 1 種の芳香族ジアミンからなるポリイミド前駆体溶液を加熱イミド転化したポリイミド樹脂であり、前記フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A) 、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E) 、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P) 、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (P E T F E) から選ばれる少なくとも一つである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項 5】

医療用チューブが、カテーテルチューブである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項 6】

芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンを極性溶媒中で重合し、ポリイミド前駆体溶液とし、

前記ポリイミド前駆体溶液中、または前記重合工程中にフッ素樹脂を添加しポリイミド前駆体とフッ素樹脂の混合溶液を調製し、

前記混合溶液を芯線外面に所定の厚みに塗布し、

加熱してイミド転化し、前記イミド転化の最高温度をフッ素樹脂の融点を越える温度とし、

その後、芯線と医療用チューブを分離することを特徴とする医療用チューブの製造方法。

【請求項 7】

前記フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A) 、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E) 、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P) 、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (P E T F E) から選ばれる少なくとも一つの粉体である請求項 6 に記載の医療用チューブの製造方法。

【請求項 8】

前記フッ素樹脂の平均粒子径が 0 . 1 ～ 2 5 μ m である請求項 6 又は 7 に記載の医療用チューブの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 医療用チューブ及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はポリイミド樹脂を主成分としフッ素樹脂との混合物からなる医療用チューブであって、チューブの外表面および内面にフッ素樹脂が析出し、摩擦抵抗値が低く、機械的特性の高いカテーテル等の医療用途に好適な医療用チューブ及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリイミド樹脂は優れた耐熱性、寸法安定性、機械的特性、及び化学的特性を有しており、その用途は個々の特性を生かしフィルム状、チューブ状、ロッド状等の成形品あるいは、ポリイミド前駆体溶液状のワニスや塗料などの形態で市販されており、フレキシブルプリント基板、OA機器用定着チューブ、耐熱電線用絶縁材料など種々の用途に使用されている。特に、内径が1mm以下の比較的細いチューブはIC基板等の端子絶縁チューブ、あるいはカテーテルや内視鏡など医療用チューブの分野などで用途が期待されている。

【0003】

ここでカテーテル等の医療用チューブについて説明する。近年、医療技術の高度化に伴い、医療用チューブの高機能化が求められている。すなわち医療技術の研究開発の成果により、その治療方法も従来の切開手術に代わり、患者の体腔内に直接カテーテル等の医療器具を挿入し治療を行うカテーテル治療方法や、画像診断装置を用いて患部の観察や診断を行う内視鏡診断方法が主流になってきている。医療用チューブはこのような新しい医療技術において、患者の肉体的や精神的な苦痛や不安を軽減するために、前述のカテーテル治療法や、画像診断装置を用いて患部の観察や診断を行う内視鏡などに使用されている。

【0004】

カテーテル等の医療用チューブは人体の細かで複雑に配置されている血管内部に、ガイドワイヤーの誘導により患部まで導かれ治療がなされるが、このような医療用チューブは患部に迅速かつ正確に到達させる必要があるため、高い操作性と十分な強度が要求される。そのため医療用チューブには、カテーテルを血管の中に押し込みやすい特性（プッシュビリティ）、カテーテルの基端部で操作された回転力がカテーテルの先端部まで確実に伝達される特性（トルク伝達性）や、カテーテルの先端で血管を損傷させることを防止するための柔軟性、耐キンク性などの特性が求められる。また、患者の肉体的、精神的な苦痛や不安を軽減するために、医療用チューブはできる限り小径で、なおかつ薄壁（厚みが薄い）で内腔が大きいことも重要な特性である。

【0005】

更に、これらのカテーテルは前記トルク伝達性や、耐キンク性などの機械的特性に加えて、チューブ内外壁面の低摩擦性も要求される。すなわちカテーテル治療方法においては、医療用カテーテルを疾患部まで導くガイディングカテーテル内に治療用カテーテルが挿入され、金属等のガイドワイヤーによって疾患部まで誘導されていく。この場合、治療用カテーテルは、その外表面はガイディングカテーテルの内壁に、また治療用カテーテルの内表面はガイドワイヤーの外表面に接触することになり、カテーテルチューブの内外表面の低摩擦性も重要な特性になる。

【0006】

これらの医療用チューブにおいて、その内面、外面の摩擦抵抗値を下げる方法は、例えばチューブの外表面にフッ素樹脂やシリコン樹脂など摩擦係数の低い材料をコーティングする方法や、チューブの内面の低摩擦化は、あらかじめフッ素樹脂やシリコン樹脂単体でチューブを製作し、その外表面にポリエチレン、ポリウレタンなどを多重押出被覆し、チューブ内面の低摩擦化と機械特性の両立を図る方法が一般的である。

【0007】

現在これらのカテーテルはポリウレタン、ポリエチレンあるいはフッ素樹脂やナイロン

など多くの種類の材料と、これらが医療用化（内層、中間層、外層など多層化されたチューブ）された多種類の構造のものが使用されている。

【特許文献1】特開平7-51376号公報

【特許文献2】特開平10-314312号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、前記従来の方法ではチューブの外径や、肉厚が大きくなり、医療用途のチューブの特性として必要とする、できる限り小径で、尚且つ薄壁で内腔が大きいチューブの製作、更にチューブの外表面および内表面を安価な方法で低摩擦化することが難しいという問題があった。カテーテルなどの医療用チューブとして、前記した必要特性を満たす材料および製造方法は未だ提供されていない。

【0009】

本発明はこれらの問題を解決し、外径が小さく、薄肉で機械的特性が高く、かつチューブの内外表面が低い摩擦抵抗値を有する医療用チューブ及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の医療用チューブは、ポリイミド樹脂とフッ素樹脂とを含む混合成分が加熱硬化された医療用チューブであって、前記フッ素樹脂は前記ポリイミド樹脂の両表面に析出しており、前記チューブの両表面は低摩擦抵抗面に形成されていることを特徴とする。

【0011】

本発明の医療用チューブの製造方法は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンを極性溶媒中で重合し、ポリイミド前駆体溶液とし、前記ポリイミド前駆体溶液中、または前記重合工程中にフッ素樹脂を添加しポリイミド前駆体とフッ素樹脂の混合溶液を調製し、前記混合溶液を芯線外面に所定の厚みに塗布し、加熱してイミド転化し、前記イミド転化の最高温度をフッ素樹脂の融点を越える温度とし、その後、芯線と医療用チューブを分離することを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明の医療用チューブは、フッ素樹脂がポリイミド樹脂の両表面に析出して形成されており、チューブの両表面はフッ素樹脂の析出により低摩擦抵抗面に形成されている。これにより、実質的には単層であり、外径が小さく、薄肉で機械的特性が高く、かつチューブの内外表面が低い摩擦抵抗値を有する医療用チューブ及びその製造方法を提供できる。また、前記チューブの内面にはフッ素樹脂が析出しているのでガイドワイヤー等がスムーズに出し入れ操作でき、加えて外面にもフッ素樹脂が析出しているので血栓などの発生も防止できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明者らは、少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物と少なくとも1種の芳香族ジアミンからなるポリイミド前駆体溶液を加熱イミド転化したポリイミド樹脂であって、前記ポリイミド前駆体溶液に、更にPTFE、PFA、FEP、PCTFE等のフッ素樹脂を含む、フッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液を用い、所望のチューブ形状に成形した後、少なくともフッ素樹脂の融点を越える温度でイミド転化することによって、チューブの内壁と外壁両面にフッ素樹脂を析出させ、ポリイミド樹脂単体チューブの70%以下の摩擦抵抗値を有する医療用チューブを得ることを見出した。

【0014】

本発明で使用するポリイミド樹脂は熱硬化性樹脂であり、ポリイミド樹脂の成形体を作る場合は、そのポリイミド前駆体溶液を所望の形状にキャスティング成形し、その後加熱処理によって、イミド転化させポリイミド樹脂成形物を得ることができる。また、ポリイミド前駆体溶液にフッ素樹脂を混合し例えばガラス板や金属板上に前記ポリイミド前駆体

溶液をフィルム状にキャスト・成形しそのまま乾燥、および加熱してイミド転化を完了させポリイミド・フッ素樹脂複合フィルムを作ることができる。

【0015】

前記方法で製作したポリイミド・フッ素樹脂複合フィルムにおいては、フィルムが空気に接している面にフッ素樹脂が析出することは知られている。すなわち、あらかじめポリイミド前駆体溶液中に混合したフッ素樹脂粉末は、前記前駆体溶液中では均一に分散された状態で存在するが、前記前駆体溶液をキャスト・成形し、加熱し、イミド化を徐々に進行させていく過程では、まず初期の段階でポリイミド前駆体溶液中の重合溶媒や、縮合水の蒸発が起こり、温度の上昇と共にイミド化が進行するなかで、溶解したフッ素樹脂がポリイミド被膜の空気に接している最外層に向かって移動していくことが考えられる。

【0016】

このような現象の詳細な内容は不明であるが、本発明者らは数多くの実験と研究を継続した結果、前記のポリイミド・フッ素樹脂複合フィルムの製作において、前記フィルムがガラスや金属に接触している面にもフッ素樹脂を析出させることができることを見出し、本発明の医療用チューブにおいて確認実験を行った。

【0017】

その結果、空気層に全く接していないチューブの内面にも、フッ素樹脂を析出させることができることを見出した。また、医療用チューブの両面にフッ素樹脂が析出してくる現象は、フッ素樹脂の種類の違いやイミド転化の最終温度の違いによっても異なることも見出した。

【0018】

すなわち、フッ素樹脂が析出する現象は、フッ素樹脂の融点、加工時のイミド化温度の影響を受ける。詳細な実験結果では、芳香族テトラカルボン酸二無水物としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）と、芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン（PPD）を用いた剛直なポリイミド樹脂に、PTFE樹脂（融点327℃）を混合した場合、イミド転化の最高温度が300℃では、フッ素樹脂はチューブのいずれの面にも顕著に現れないが、400℃まで温度を上げるとチューブの内面、外面の両面にフッ素樹脂が析出し、低い動摩擦力を有するチューブを得ることができた。

【0019】

次にPTFE（融点：327℃）よりも融点の低いフッ素樹脂（FEP：250℃）を用い、前記ポリイミド前駆体溶液で実験した結果、イミド転化の最高温度が300℃の温度で、チューブ内外の両面にフッ素樹脂（FEP）が析出し、低い摩擦抵抗値を有する医療用チューブを得ることができた。

【0020】

このように本発明の医療用チューブの内外両面にフッ素樹脂が析出する現象は、フッ素樹脂の融点、加工時のイミド化温度等を選定し所定の条件に設定することにより、チューブの両面にフッ素樹脂を析出させることが可能になり、内径1mm以下の細いチューブであってもその内外面の接触角や摩擦抵抗が低く医療用等の用途に好適のチューブを得ることができた。もちろん内径1mmを超えるチューブであってもかまわない。

【0021】

つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

【0022】

本発明において前記フッ素樹脂はPTFE、PFA、FEP、CPTFE等のフッ素樹脂を単体で、あるいは混合して使用することができる。PTFE、PFA、FEPは耐熱性、離型性、あるいは化学的特性に優れ、本発明で使用する好ましい材料である。また前記フッ素樹脂の混合量はポリイミド前駆体溶液の固形分に対して3～50質量%に設定するのが好ましい。特に好ましくは10～40質量%である。上記フッ素樹脂の含有量が3質量%未満であると、摩擦抵抗値を低下させる効果が少なくなり、逆に50質量%を超えると、機械強度が低くなり、チューブ表面の平滑性や割れが生じやすくなる。

【0023】

また、前記フッ素樹脂は粉末状のものが混合しやすく好ましい形態であり、平均粒径は、 $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。より好ましい平均粒子径は、 $1.0 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲である。このような範囲内であると、粒子の凝集も少なく、均一に分散できるため、好ましい。なお、前記平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、粒子が二次凝集しやすく、 $25 \mu\text{m}$ を超えると、チューブの内面あるいは外面に、フッ素樹脂粒子に起因する凹凸が生じやすいため好ましくない。なお、上記フッ素樹脂粉末の平均粒径の測定方法はレーザー回析式粒度測定装置（ASLD-2100：島津製作所（製））、レーザー回析／散乱式粒度分布測定装置（LA-920：堀場製作所（製））の測定装置で測定することが出来る。

【0024】

また、本発明の医療用チューブは、ポリイミド樹脂を主成分とするチューブであり、フッ素樹脂とポリイミド前駆体溶液を混合し、チューブ状にキャスト成形後、加熱イミド転化したものである。前記ポリイミド前駆体溶液は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの略等モルを有機溶媒中で反応させて得ることができる。

【0025】

前記、芳香族テトラカルボン酸二無水物の代表例としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物等があげられる。

【0026】

また、前記芳香族ジアミンの代表例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、4, 4'-ジアミノフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、m-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノプロピルテトラメチレン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、等があげられる。

【0027】

これら芳香族テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミンは、単独であるいは混合して使用することができる。またポリイミド前駆体溶液まで完成させてそれらの前駆体を混合して使用することもできる。

【0028】

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを反応させる有機極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、ピリジン、ジメチルテトラメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン等があげられる。これらの有機極性溶媒はフェノール、キシレン、ヘキサン、トルエン等を混合することもできる。

【0029】

上記、ポリイミド前駆体溶液は、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを有機極性溶媒中で通常は 90°C 以下で反応させることによって得られ、溶媒中の固形分濃度は、最終のポリイミド樹脂チューブの仕様や加工条件によって設定することができるが $10 \sim 30$ 質量%である。

【0030】

また、有機極性溶媒中で芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを反応させると、その重合状況によって溶液の粘度が上昇するが、使用に際しては所定の粘度に希釈して使用することができる。製造条件や作業条件によって通常1～5000ポイズの粘度で使用される。

【0031】

また、本発明のポリイミド前駆体・フッ素樹脂混合溶液には、シリカなどの機械的特性の改良剤や、人体に挿入したカテーテルチューブの状態をX線照射で判明させるための硫酸バリウムなどの造影剤粉末などを添加することができる。

【0032】

本発明の製造方法で、医療用チューブの少なくとも内面にフッ素樹脂層を析出させることができるイミド転化温度は、フッ素樹脂の融点を越える温度に加熱する必要がある。イミド転化の最高温度は、混合したフッ素樹脂の融点の10℃以上の温度でイミド転化を完成させることが好ましい。

【0033】

また、前記医療用チューブの内外両面にフッ素樹脂を析出させるために必要な加熱時間は、イミド転化の最高温度がフッ素樹脂の融点を越える温度に到達してから30分以内の時間であることが好ましい。30分以上の加熱時間になると、フッ素樹脂の熱分解や、ポリイミド樹脂の機械的特性が低下するおそれがある。

【0034】

本発明の医療用チューブは例えば次のような方法で得ることができる。所定の外径（チューブの内径に相当する径）の金属芯線表面に、フッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液をダイスを介して薄く被覆しイミド化炉に導き、100～150℃の比較的低い温度で重合溶媒を乾燥させ初期のイミド化を完了させる。これらの工程をチューブの所定の厚みが得られるまで繰返して実施し、その後、最終イミド化条件としてフッ素樹脂の融点を越える温度で所定時間加熱しイミド化を完成させる。その後、前記金属芯線のみを引き伸ばし芯線外径を縮径し、芯線を抜取りチューブを得る。本発明の医療用チューブの製造においてはチューブ内面にフッ素樹脂が析出するため、チューブから容易に芯線を抜き取ることができる。

【0035】

またフィルム状やシート状の成形物はガラス板や金属板表面に本発明のポリイミド前駆体溶液をバーコートなどの手段でキャスト成形しその後、段階的にイミド転化を完成させる方法で得ることができる。

【0036】

（実施例）

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例および比較例において、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物は「BPDA」と、パラフェニレンジアミンは「PPD」と、N-メチル-2-ピロリドンは「NMP」と各々略記する。

【0037】

また、本発明で得られた医療用チューブの動摩擦抵抗値および、これらの材料で得た医療用フィルムの純水に対する接触角、動摩擦係数は下記の方法で測定した。

（1）医療用チューブの動摩擦抵抗値の測定方法

図1に示すように長さ900mmの医療用チューブ2に、線径0.33mm、長さ1100mmのナイロン線（ユニチカ社製商品名“グンター4号”）1をあらかじめ挿入し、直径67mmの金属製のチューブ支持体3に前記チューブを4周巻き付け、その両端約25mm部分はそれぞれ垂直に保持し、粘着テープで固定し、この支持体を引張試験機の固定チャックに7に取り付けた。その後、前記ナイロン線1の片方の端部を引張試験機5のクリップ4に固定し、矢印6の方向に1分間に200mmの速度で引張り、このときの荷重を測定することにより、医療用チューブ内壁とナイロン線外面との摩擦抵抗値を測定した。引張り荷重が小さいほど摩擦抵抗は小さいことになる。測定は前記引張り荷重の値を引張り距離間100mmにわたりチャートに記録させ、そのデータより3回試験の平均値

を算出した。

(2) 接触角の測定

協和界面化学(株)製 (FACE CA-Z) の測定器を用いて、23℃の純水に対する接触角を測定した。

【実施例1】

【0038】

(1) フッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液の製作

BPDA 100質量部に対してPPD 39質量部をフラスコ中でNMPに溶解し(モノマー濃度18.2質量%)、23℃の温度で6時間攪拌しながら反応させてポリアミック酸溶液(ポリイミド前駆体溶液)を得た。このポリアミック酸溶液の回転粘度は50ポイズであった。なお、回転粘度は温度23℃においてB型粘度計で測定した値である。次に、前記ポリアミック酸溶液に平均粒子径3.0μmのPTFE粉末(融点327℃:デュボン社製商品名"Zonyl MP1200")をポリイミド前駆体溶液中の固形分100質量部に対して30質量部の割合になるように添加して攪拌し、均一に分散させた。その後250メッシュのステンレス金網を用いて粗い異物を濾過し、フッ素樹脂粉末混合ポリイミド前駆体溶液を用意した。

(2) 医療用チューブの製作

前記工程で調整したフッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液を用い、外径0.55mm、長さ2000mmのステンレス線表面に、前記前駆体を付着させ、内径0.65mmのダイスを通して塗布厚みが7~8μmになるよう均一に塗布し100℃のイミド化炉内で10分間加熱し取り出し初期イミド化処理を行った。

【0039】

その後、さらに前記ポリイミド前駆体溶液を塗布し内径が0.75mmのダイスを通して前記工程と同じように100℃のイミド化炉で10分間加熱し、再び常温まで冷却した。このように外径0.55mmステンレス芯線外面に一回の被覆の厚みが7~8μmになるようにダイスの内径を変化させ、ポリイミド前駆体溶液塗布と初期イミド化処理を9回実施し、ステンレス線表面に合計85μmの厚みにポリイミド被膜を成形した。その後、最終イミド化処理として250℃の温度で10分間加熱した後、400℃の温度まで15分で昇温し、同温度で10分間加熱してイミド転化を完了させポリイミド被覆ステンレス線を得た。

【0040】

次いでステンレス芯線の両端部を掴み破断しないように延伸し、その外径を小さくさせ芯線のみを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.72mmの医療用チューブを製作した。

【0041】

この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

【0042】

(比較例1)

実施例1の条件でポリイミド前駆体溶液にフッ素樹脂粉末を混合しない、以外は実施例1と同様の条件でポリイミド被覆ステンレス線を得た。次いでステンレス芯線の両端部を掴み破断しないように延伸しその外径を小さくさせ芯線のみを抜き取り、内径が0.55mm、外径が0.72mmの医療用チューブを製作した。

【0043】

この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

【実施例2】

【0044】

実施例1で調合した(BPDA/PPD)からなるポリイミド前駆体溶液にフッ素樹脂として平均粒子径14μmのFEP粉末(デュボン社製商品名"532-8110")をポリイミド前駆体溶液中の固形分100質量部に対して30質量部の割合になるように添加し混合しフッ素樹脂混合ポリイミド前駆体溶液を用意した。

【0045】

その後実施例1と同様に外径0.55mmのステンレス線に前記ポリアミック酸溶液を85 μ mの厚みになるようにコーティングし、実施例1と同様に初期イミド化処理を実施した、その後最終イミド化処理として250℃の温度で10分加熱した後、300℃の温度まで5分で昇温させ300℃の温度で15分間加熱し、ポリイミド被覆ステンレス線を得た。

【0046】

次いでステンレス芯線の両端部を掴み破断しないように延伸しその外径を小さくさせ芯線のみを抜取り、内径が0.55mm、外径が0.80mmの医療用チューブを製作した。

この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

【実施例3】

【0047】

実施例2の条件で最終イミド転化温度を350℃に変更した以外は実施例2と同様の実験を行い、ポリイミド被覆ステンレス線を得た。次いでステンレス芯線の両端部を掴み破断しないように延伸しその外径を小さくさせ芯線のみを抜取り、内径が0.55mm、外径が0.81mmの医療用チューブを製作した。この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

【0048】

(比較例2)

実施例1の条件で最終のイミド転化温度を300℃に変更した以外は実施例1と同様の条件でポリイミド被覆ステンレス線を得た。次いでステンレス芯線の両端部を掴み破断しないように延伸しその外径を小さくさせ芯線のみを抜取り、内径が0.55mm、外径が0.78mmの医療用チューブを製作した。この医療用チューブの内面の摩擦抵抗値の測定結果を表1に示す。

【0049】

(参考例1)

各実施例および各比較例で調整したフッ素樹脂混合ポリアミック酸を300mm \square のガラス板上に80 μ mの厚みになるようキャスト成形し、表1の最終イミド化温度でイミド転化を完成させポリイミドフィルムを得た。その後、各フィルムの純水に対する接触角を測定した結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

	ポリイミド樹脂 酸成分/ アミン成分	フッ素樹脂 融点(℃)	最終イミ ド化温度 (℃)	動摩擦 抵抗値 (N)	フィルム状成形物の接触角 (参考例)	
					ガラス面 接触角(°)	空気面 接触角(°)
実施例1	BPDA/PPD	PTFE/327	400	0.18	106	108
比較例1	BPDA/PPD	—	400	0.65	70	70
比較例2	BPDA/PPD	PTFE/327	300	0.60	75	72
実施例2	BPDA/PPD	FEP/250	300	0.26	100	102
実施例3	BPDA/PPD	FEP/250	350	0.23	96	101

表1から明らかなとおり、本発明のチューブは、動摩擦抵抗が低く、ガイドワイヤーがスムーズに出し入れできることが確認できた。また、フィルム状成形物の接触角試験から、ポリイミド樹脂製チューブの表面にフッ素樹脂が析出していることが確認できた。これ

により、チューブ外表面と血液との撥水性も上がり、血液が滞留せず、血栓などの発生も防止できることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0 0 5 1】

本発明のチューブは、医療用途以外にも、半導体やモーターなどに使用される微細な被覆チューブにも応用できる。

【図面の簡単な説明】

【0 0 5 2】

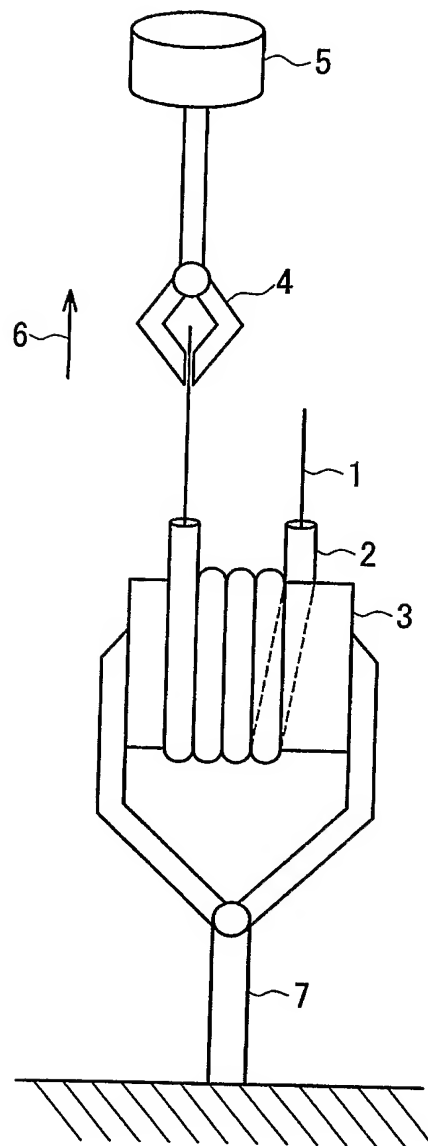
【図 1】本発明の実施例で使用了医療用チューブの動摩擦抵抗値の測定方法を示す説明図。

【符号の説明】

【0 0 5 3】

- 1 ナイロン線
- 2 医療用チューブ
- 3 チューブ支持体 3
- 4 クリップ
- 5 引張試験機
- 6 引っ張り方向
- 7 引張試験機の固定チャック

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外径が小さく、薄肉で機械的特性が高く、かつチューブの内外表面が低い摩擦抵抗値を有する医療用チューブ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリイミド樹脂とフッ素樹脂とを含む混合成分が加熱硬化された医療用チューブであって、前記フッ素樹脂は前記ポリイミド樹脂の両表面に析出しており、前記チューブの両表面は低摩擦抵抗面に形成されている。この製造方法は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンを極性溶媒中で重合し、ポリイミド前駆体溶液とし、前記ポリイミド前駆体溶液中、または前記重合工程中にフッ素樹脂を添加しポリイミド前駆体とフッ素樹脂の混合溶液を調製し、前記混合溶液を芯線外面に所定の厚みに塗布し、加熱してイミド転化し、前記イミド転化の最高温度をフッ素樹脂の融点を越える温度とし、その後、芯線と医療用チューブを分離して得る。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 2 5 6 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 1 0 5 9 3 9 9]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 9 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	滋賀県大津市一里山 5 丁目 1 3 番 1 3 号
氏 名	株式会社アイ. エス. テイ